

(4)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-143070
 (43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.CI. G03F 7/037
 G03F 7/022
 G03F 7/027
 G03F 7/26
 H01L 21/027
 // C09D177/06

(21)Application number : 10-236711

(22)Date of filing : 24.08.1998

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(72)Inventor : MAKABE HIROAKI
 TAKEDA NAOJI
 BANBA TOSHIO
 HIRANO TAKASHI

(30)Priority

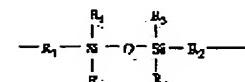
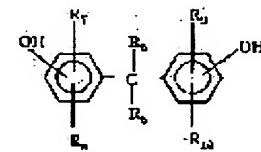
Priority number : 09236684 Priority date : 02.09.1997 Priority country : JP

(54) POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pattern high in resolution and film endurance and superior in adhesion to a blocking resin and high in sensitivity to ultraviolet exposure by incorporating each specified amount of a specified polyamide and a specified sulfonate ester and a specified phenol compound.

SOLUTION: This photosensitive resin composition contains 100 pts.wt. of the polyamide (A) represented by formula I, 1-50 pts.wt. of the 1,2-naphthoquinone-2-diazido-4-sulfate ester (B), 1-50 pts.wt. of the 1,2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonate ester (C) and 1-30 pts.wt. of the phenol compound (D) represented by formula II. In the formula I, X is a tetravalent cyclic group; Y is a divalent cyclic group; Z is represented by formula III; E is an aliphatic or cyclic group having an alkenyl or alkynyl group; each of (a) and (b) is a mol fraction and (n) is 2-500. In the formula II, each of R₅ and R₆ is an H atom or an alkyl group; and each of R₇-R₁₀ is an H or halogen atom or the like.



II

III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl.⁶
 G 0 3 F 7/037
 7/022
 7/027 5 1 4
 7/26 5 0 1
 H 0 1 L 21/027

識別記号

F I
 G 0 3 F 7/037
 7/022
 7/027 5 1 4
 7/26 5 0 1
 C 0 9 D 177/06

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-236711
 (22)出願日 平成10年(1998)8月24日
 (31)優先権主張番号 特願平9-236684
 (32)優先日 平9(1997)9月2日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002141
 住友ベークライト株式会社
 東京都品川区東品川2丁目5番8号
 (72)発明者 真壁 裕明
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
 ベークライト株式会社内
 (72)発明者 竹田 直滋
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
 ベークライト株式会社内
 (72)発明者 番場 敏夫
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
 ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

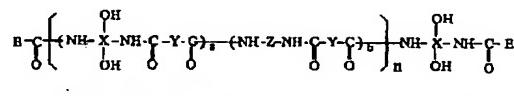
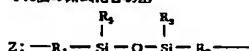
(57)【要約】

【課題】 高解像度で高残膜率のパターンを得ることができ、かつ封止樹脂との密着性に優れており、波長が365 nmの紫外線露光において高感度であるポジ型感光性樹脂を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で示されるポリアミド

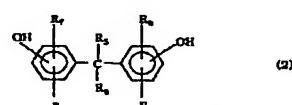
(A) 100重量部と1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物(B) 1~50重量部と1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル化合物(C) 1~50重量部と一般式(2)で表されるフェノール化合物(D) 1~30重量部とからなることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】

式中 X:4価の炭素化合物基
Y:2価の炭素化合物基(R₁, R₂:2価の有機基, R₃, R₄:1価の有機基)E:アルキニル基又はアルキニル基を少なくとも1個を有する
直鎖族又は環式化合物基

a, b はモル分率を示し, a+b=100モル%
 a=50.0~100.0モル%
 b=0~40.0モル%
 n=2~500

【化2】



(式中, R₇, R₉は水素原子またはアルキル基を有し,
 R₈, R₁₀, R₁₁はそれぞれ水素原子, ヘロゲン原子, 水素基,
 アルキル基, アルコキシ基, シクロアルキル基の内から選ばれ
 た1つを示す)

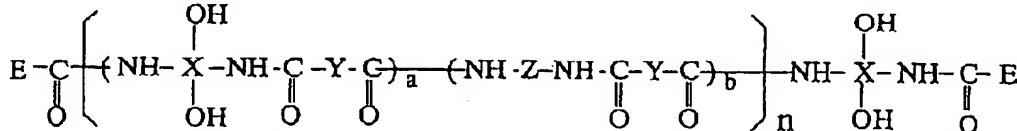
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で示されるポリアミド

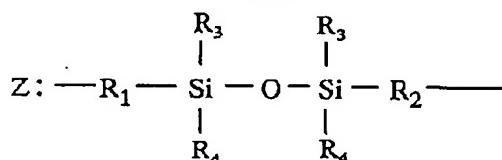
(A) 100重量部と1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物(B) 1~50重量部と1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スル*

*ホン酸エステル化合物(C) 1~50重量部と一般式(2)で表されるフェノール化合物(D) 1~30重量部とからなることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】

式中 X:4価の環式化合物基
Y:2価の環式化合物基

(1)

(R₁, R₂:2価の有機基, R₃, R₄:1価の有機基)E:アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個を有する
脂肪族又は環式化合物基

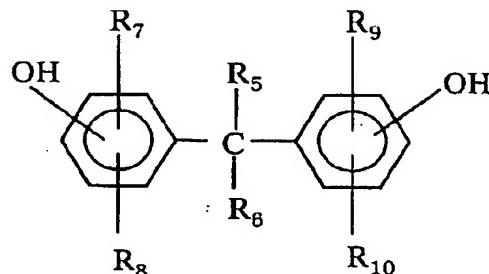
a, b はモル分率を示し、a+b=100モル%

a=60.0~100.0モル%

b=0~40.0モル%

n=2~500

【化2】



(2)

(式中、R₅, R₆は水素原子またはアルキル基を表し、R₇, R₈, R₉, R₁₀はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、

アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれ

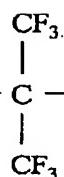
た1つを示す)

【請求項2】 一般式(1)のポリアミドにおけるX
が、下記より選ばれてなる請求項1記載のポジ型感光性

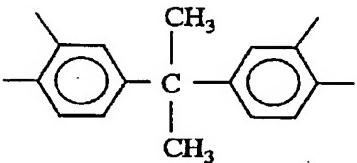
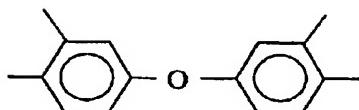
樹脂組成物。

【化3】

3



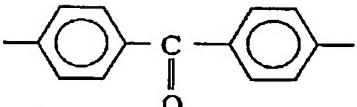
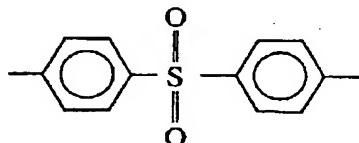
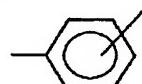
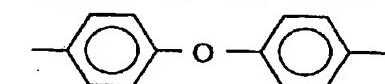
4



【請求項3】 一般式(1)のポリアミドにおけるYが、下記より選ばれてなる請求項1又は2記載のポジ型*

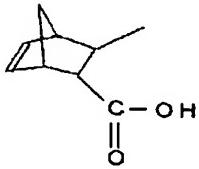
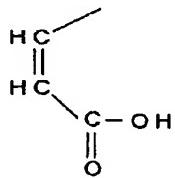
*感光性樹脂組成物。

【化4】



【請求項4】 一般式(1)のポリアミドにおけるEが、下記より選ばれてなる請求項1、2又は3記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化5】



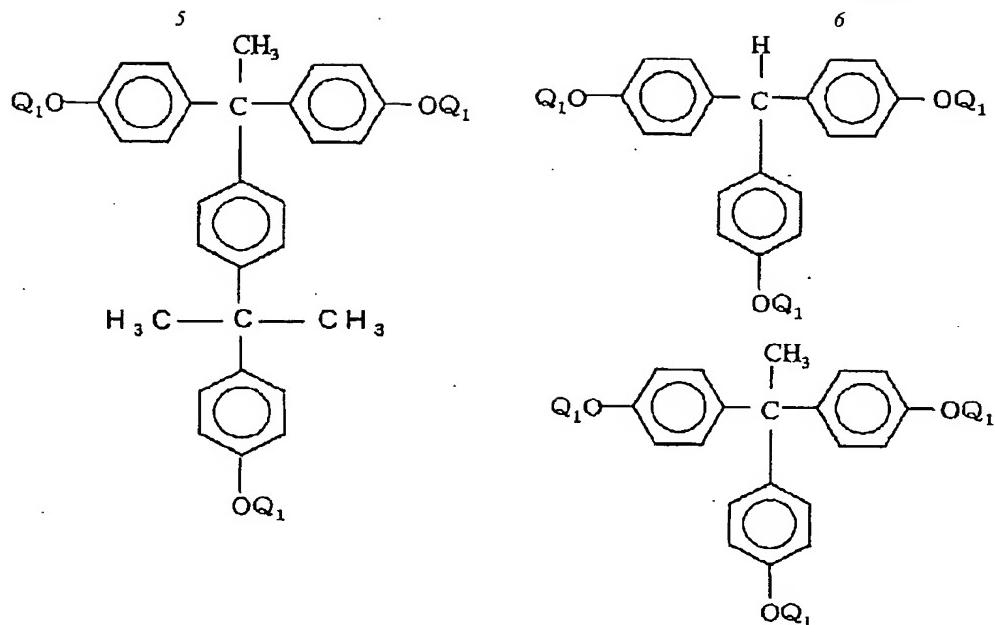
【請求項5】 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-

4-スルホン酸エステル化合物(B)と1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エ斯特ル化合物(C)の配合比率が重量比で1≤(C)/(B)≤10であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のポジ型感光性樹脂組成物。

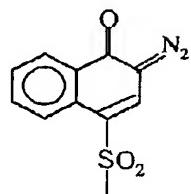
30

【請求項6】 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エ斯特ル化合物(B)が、下記より選ばれてなる請求項1、2、3、4又は5記載のポジ型感光性樹脂組成物。

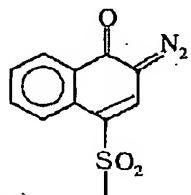
【化6】



(式中Q₁は水素原子又は



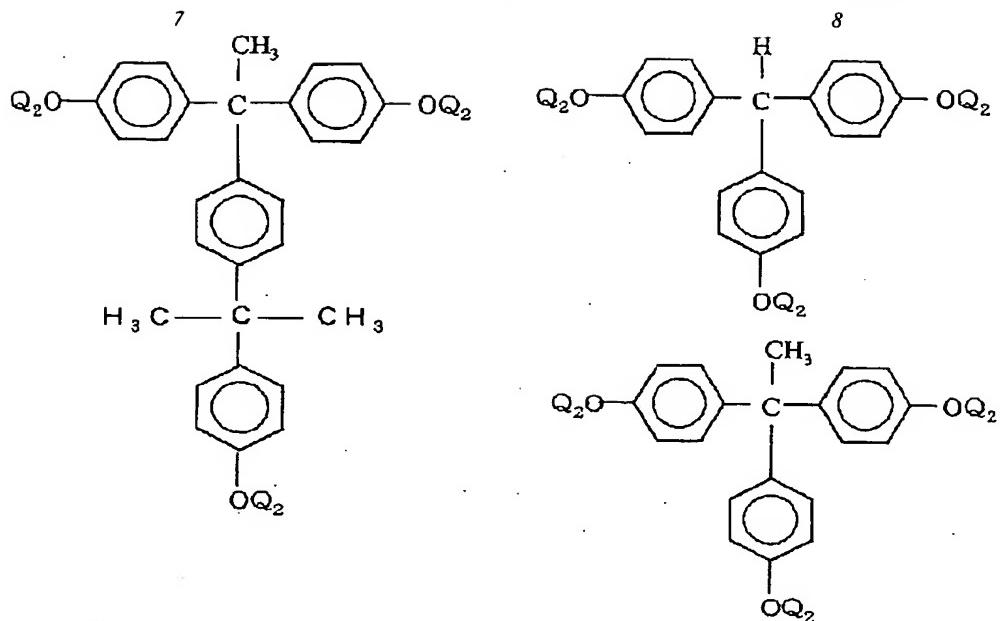
を意味し、 Q_1 の少なくとも1つは、



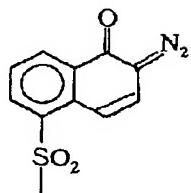
を意味する。)

【請求項7】 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル化合物(C)が、下記より選ばれてなる請求項1、2、3、4、5又は6記載のポジ型

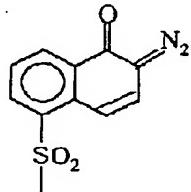
感光性樹脂組成物。



(式中Q₂は水素原子又は



を意味し、Q₂の少なくとも1つは、

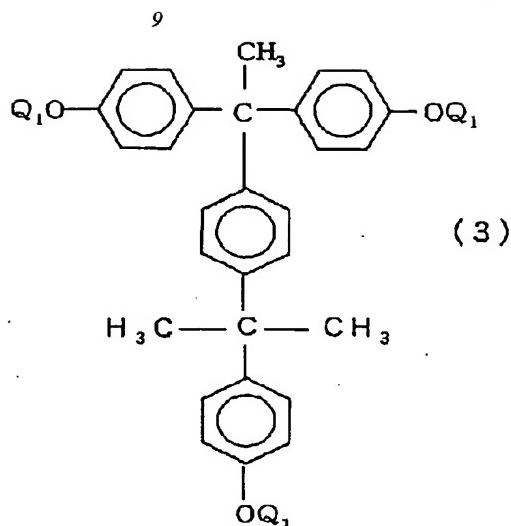


を意味する。)

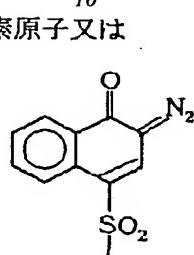
【請求項8】 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジドー
4-スルホン酸エステル化合物 (B) と 1, 2-ナフト
キノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル化合物
(C) が、それぞれ一般式 (3)、(4) で表される化

合物である請求項 6 又は 7 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

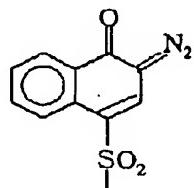
40 【化8】



(式中Q₁は水素原子又は)

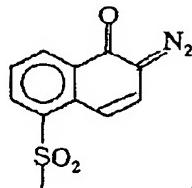
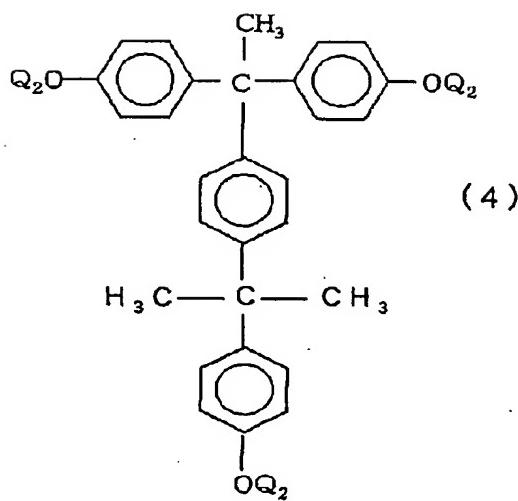


を意味し、 Q_j の少なくとも1つは、

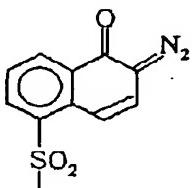


を意味する。)

(式中Q₂は水素原子又は



を意味し、 Q_2 の少なくとも1つは、



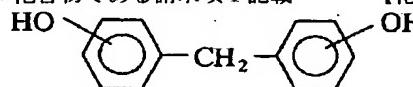
を意味する。)

【請求項9】 フェノール化合物(D)が、一般式

のポジ型感光性樹脂組成物。

(5) で表されるフェノール化合物である請求項1記載

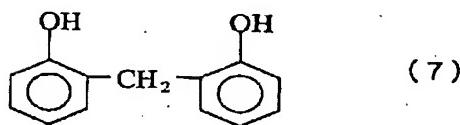
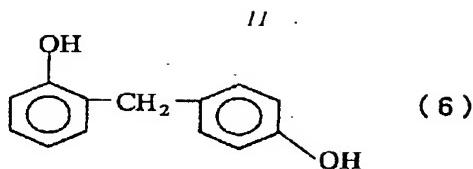
【化9】



(5)

【請求項10】 フェノール化合物(D)が、一般式(6)又は(7)で表される化合物であり、単独又は混合物の形で、フェノール化合物(D)全体の50重量%以上を含む請求項1又は9記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化 10】



【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高解像度で高残膜率のパターンを得ることができ、かつ封止樹脂との密着*

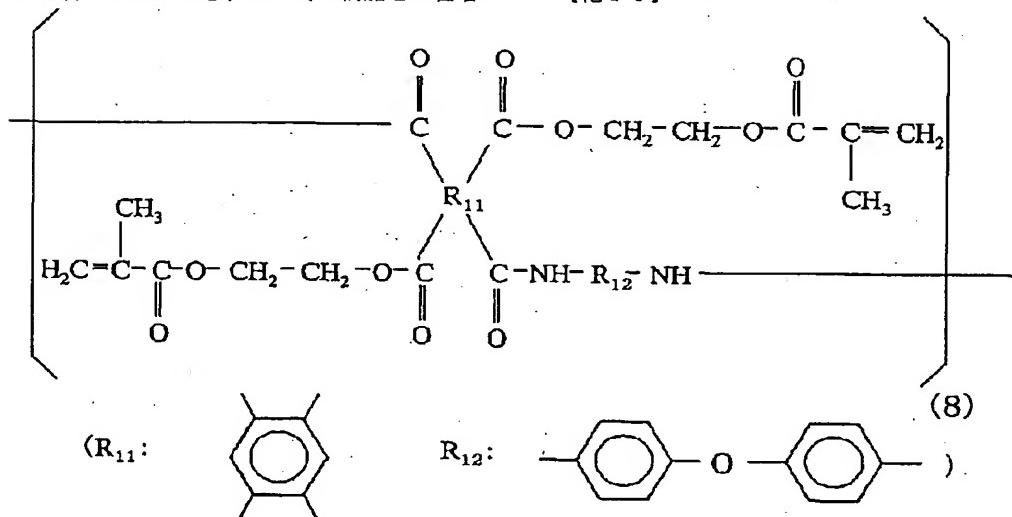
*性及び保存安定性に優れた高感度のポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には耐熱性が優れ、又卓越した電気特性、機械特性等を有するポリイミド樹脂が用いられているが、近年半導体素子の高集積化、大型化、パッケージの薄型化、小型化、半田リフローによる表面実装への移行等により耐熱サイクル性、耐熱ショック性等の著しい向上の要求があり、更に高性能の樹脂が必要とされるようになってきた。一方、ポリイミド樹脂自身に感光性を付与する技術が最近注目を集めてきており、例えば下記式(8)に示される感光性ポリイミド樹脂が挙げられる。

[0003]

【化 1 1】



【0004】これを用いるとパターン作成工程の一部が簡略化でき、工程短縮および歩留まり向上の効果はあるが、現像の際にN-メチル-2-ピロリドン等の溶剤が必要となるため、安全性、取扱い性に問題がある。そこで最近、アルカリ水溶液で現像ができるポジ型の感光性樹脂が開発されている。例えば、特公平1-46862号公報においてはベース樹脂であるポリベンゾキサゾール前駆体と感光材であるジアゾキノン化合物より構成されるポジ型感光性樹脂が開示されている。これは高い耐熱性、優れた電気特性、微細加工性を有し、ウェハーコート用のみならず層間絶縁用樹脂としての可能性も有している。このポジ型の感光性樹脂の現像メカニズムは、未露光部のジアゾキノン化合物はアルカリ水溶液に不溶であるが、露光することによりジアゾキノン化合物が化学変化を起こし、アルカリ水溶液に可溶となる。この露光部と未露光部との溶解性の差を利用し、露光部を溶解除去することにより未露光部のみの塗膜パターンの作成が可能となるものである。これら感光性樹脂を実際に使用する場合、特に重要なのは感光性樹脂の感度

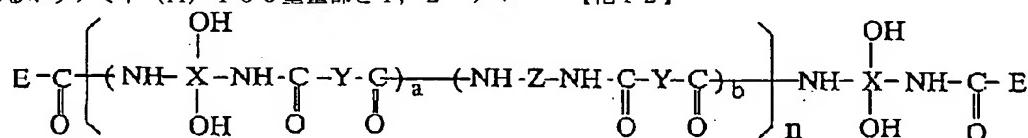
である。低感度であると、露光時間が長くなりスループットが低下する。そこで感光性樹脂の感度を向上させようとして、例えばベース樹脂の分子量を小さくすると、現像時に未露光部の膜減りが大きくなるために、必要とされる膜厚が得られなかつたり、パターン形状が崩れるといった問題が生じる。また、感光材として1, 2-ナフロキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物を単独で使用する場合、露光部の溶解性が増すばかりでなく、未露光部の溶解性も増大するためにパターン形状が悪くなり、結果として低解像度となる問題が生じる。この様なことから、上記特性を満足しながら高感度である感光性樹脂の開発が強く望まれている。又このような感光性樹脂を半導体素子の表面保護膜として用いた場合、特に問題となるのは後工程でその上に成形されるパッケージ用封止樹脂との密着性である。密着性が悪いとその界面で剥離が発生し、半導体パッケージがクラックしたり、そのクラックに水が進入し半導体の電気的不良を発生したりする。

50 [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高解像度で高残膜率のパターンを得ることができ、かつ封止樹脂との密着性に優れており、波長が365 nmの紫外線露光において高感度であるポジ型感光性樹脂を提供することを目的とする。

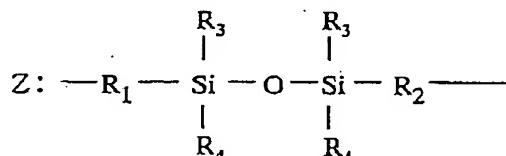
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)で示されるポリアミド(A)100重量部と1,2-ナ*



式中X:4価の環式化合物基
Y:2価の環式化合物基

(1)



(R₁, R₂:2価の有機基、R₃, R₄:1価の有機基)

E:アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個を有する
脂肪族又は環式化合物基

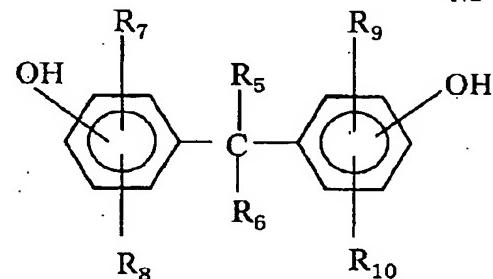
a, b はモル分率を示し、a+b=100モル%

a=60.0~100.0モル%

b=0~40.0モル%

n=2~500

【0008】



【化13】

(2)

(式中、R₅, R₆は水素原子またはアルキル基を表し、

R₇, R₈, R₉, R₁₀はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、

アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれ

た1つを示す)

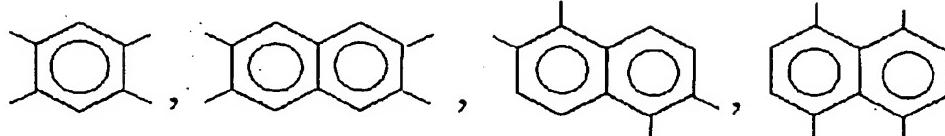
【0009】式(1)のポリアミドは、Xの構造を有するビスアミノフェノールとYの構造を有するジカルボン

酸と、更にEの構造を有する酸無水物からなり、このポリアミドを約300~400°Cで加熱すると脱水閉環

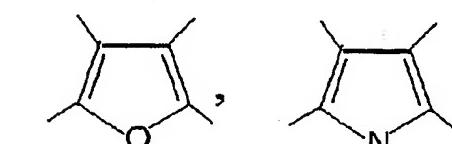
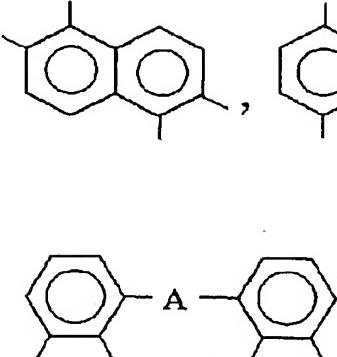
15

し、ポリベンゾオキサゾールという耐熱性樹脂に変化する。本発明のポリアミド(1)のXは、例えば、

*【0010】
【化14】



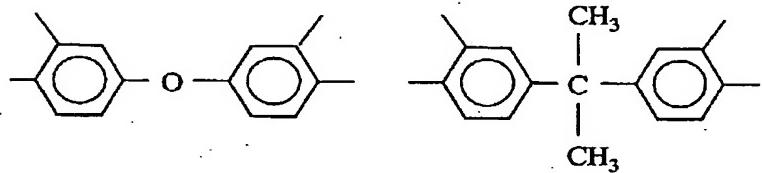
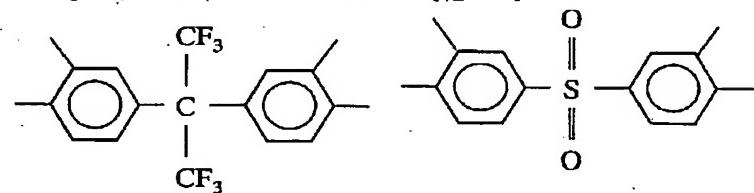
16



(式中A: $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$,
 $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$)

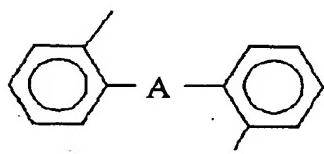
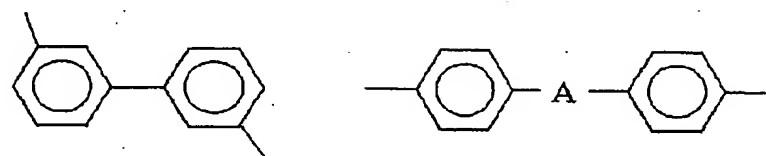
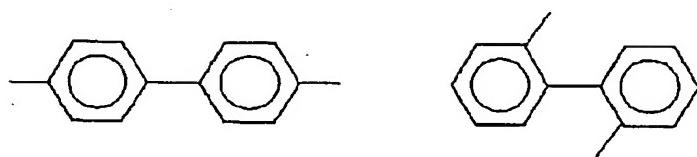
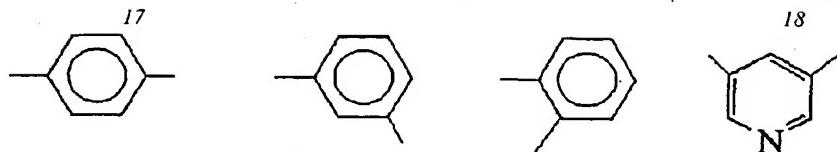
【0011】等であるがこれらに限定されるものではない。これら中で特に好ましいものとしては、

*【0012】
※【化15】



【0013】より選ばれるものである。又式(1)のYは、例えば、

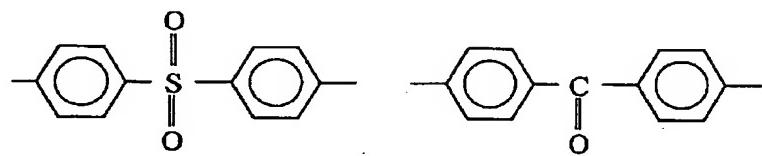
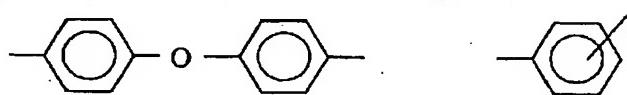
【0014】
【化16】



(式中A: $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$,
 $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$)

【0015】等であるがこれらに限定されるものではない。これらの中で特に好ましいものとしては、 * 【0016】

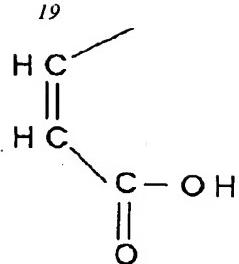
* 【化17】



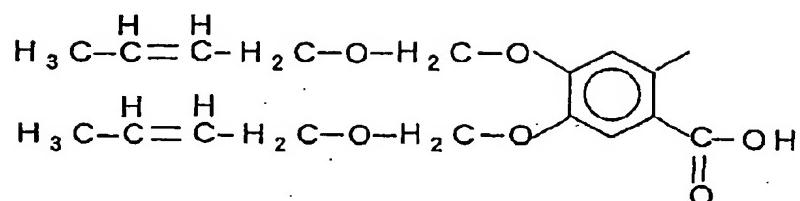
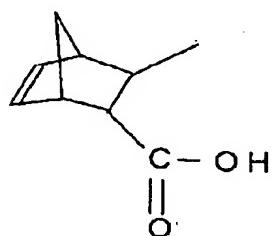
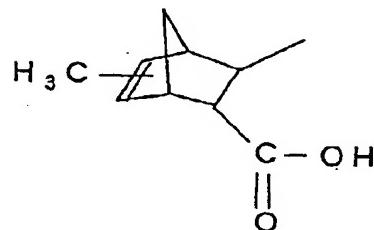
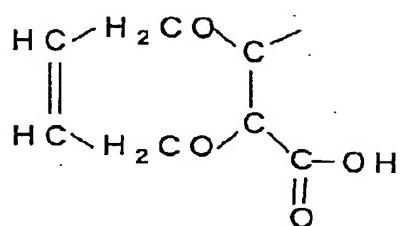
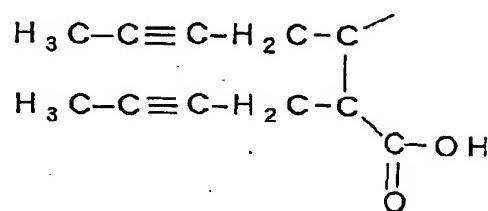
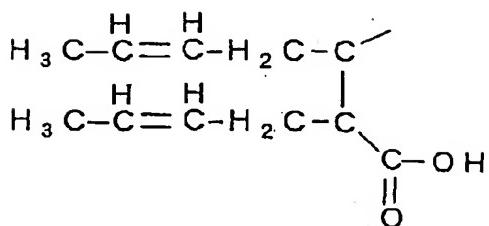
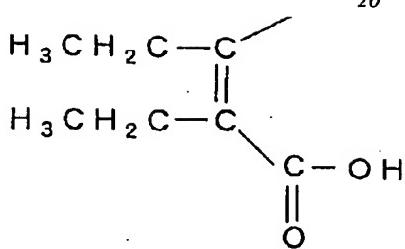
【0017】より選ばれるものである。又式(1)のEは、例えば、

【0018】
【化18】

19



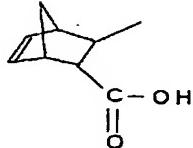
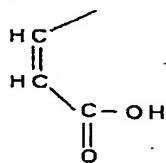
20



【0019】等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この中で特に好ましいものとしては、

【0020】

【化19】



【0021】より選ばれるものである。本発明はYの構造を有するジカルボン酸誘導体とXの構造を有するビス

アミノフェノールを反応させてポリアミドを合成した後、式(1)のEに示すアルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有する酸無水物を用いて末端のアミノ基をキャップするものである。更に、式(1)のZは、例えば

【0022】

【化20】

22

【0023】等であるがこれらに限定されるものではない。式(1)のZは、例えば、シリコンウェハーのような基板に対して、特に優れた密着性が必要な場合に用いるが、その使用割合bは最大40.0モル%までである。40.0モル%を越えると樹脂の溶解性が極めて低下し、現像残り（スカム）が発生し、パターン加工ができない。なお、これらX、Y、E、Zの使用にあたっては、それぞれ1種類であっても2種類以上の混合物であっても構わない。

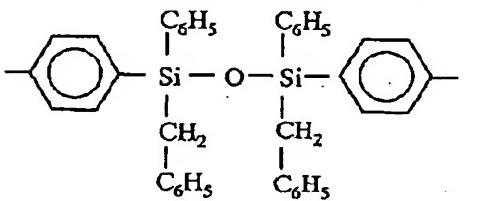
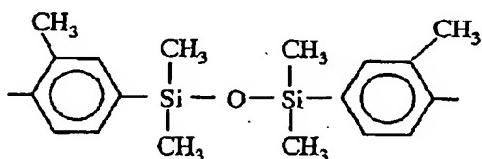
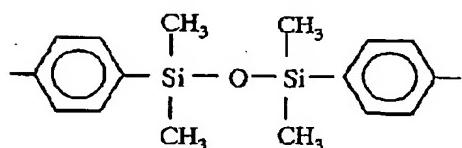
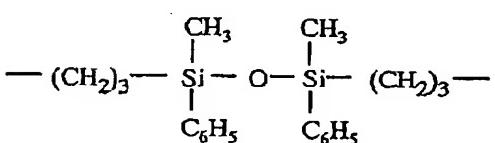
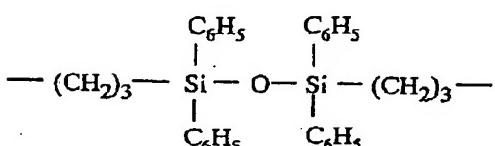
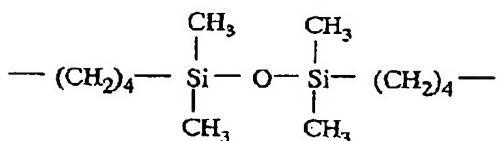
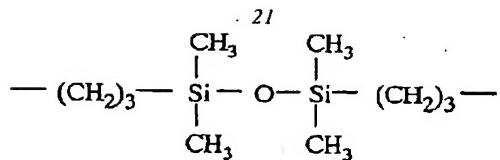
10 【0024】本発明で用いる1,2-ナフトキノン-2-ジアジド化合物は、米国特許明細書第2,772,972号、第2,797,213号、第3,669,658号により公知の物質である。例えば、下記のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0025】

【化21】

20

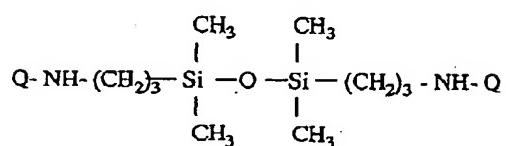
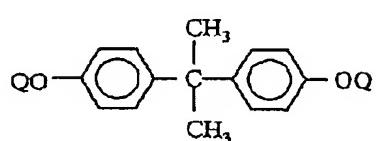
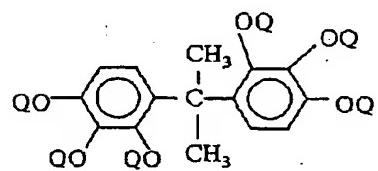
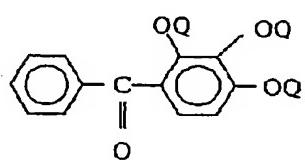
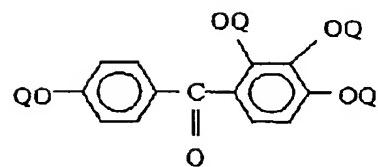
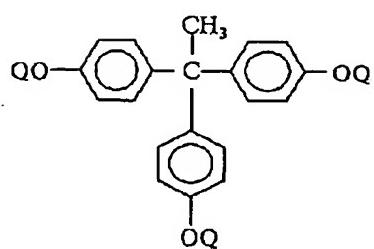
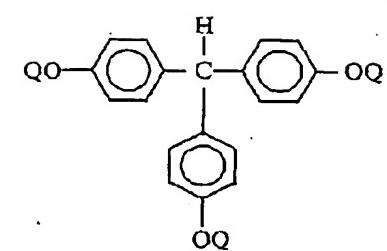
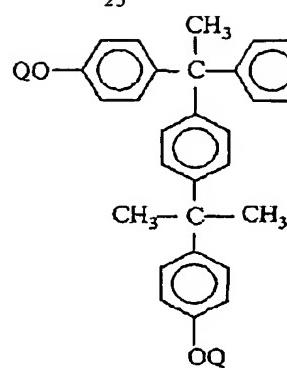
30



(13)

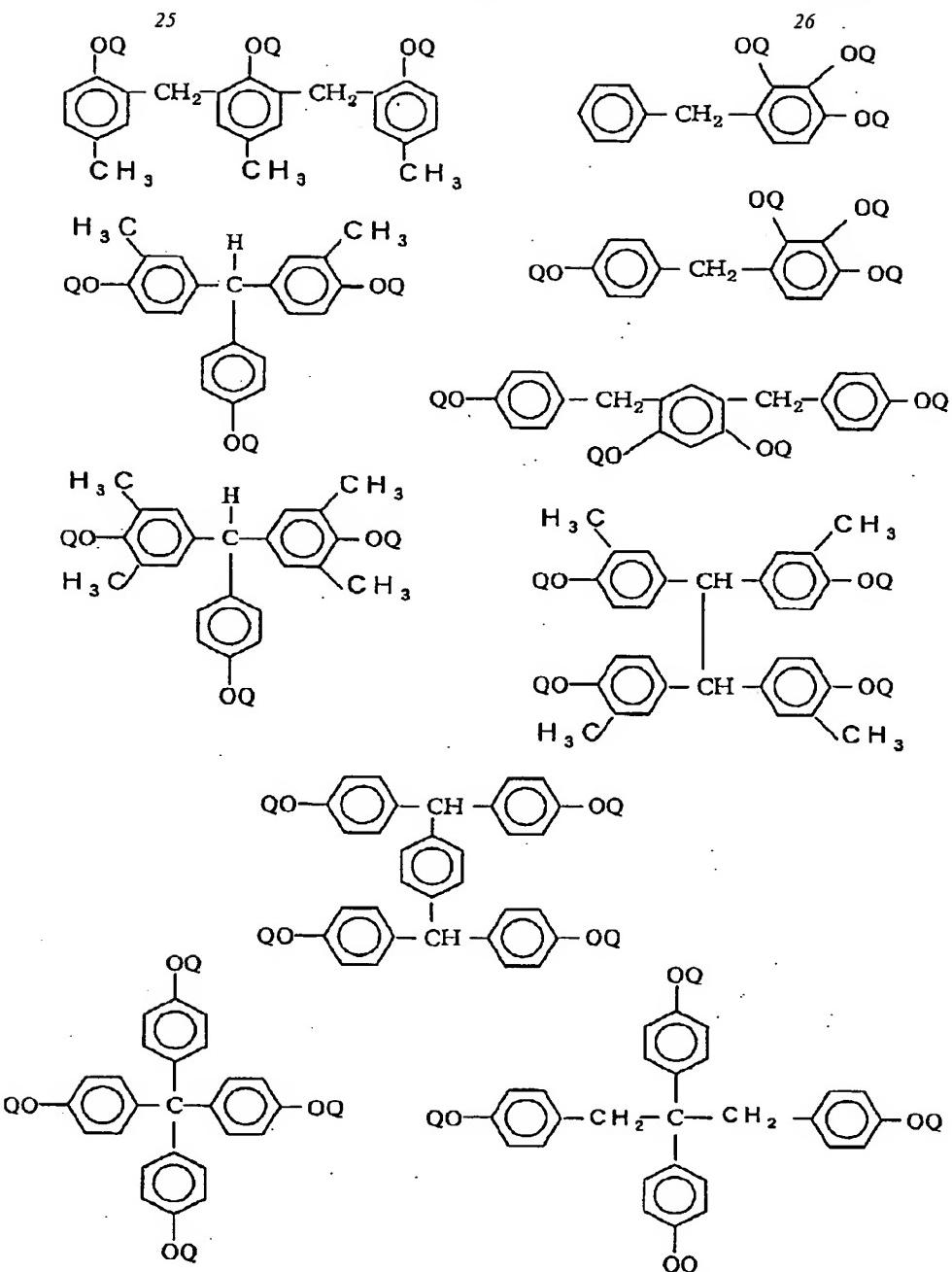
24

23



【0026】

【化22】

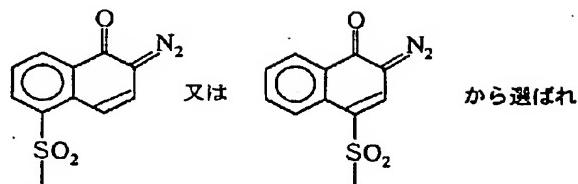


[0027]

40 【化23】

27

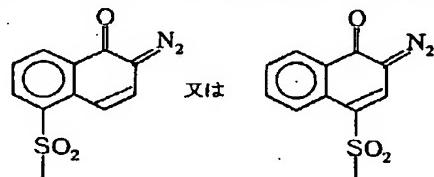
(式中Qは水素原子又は



28

から選ばれ

各化合物においてそれぞれ少なくとも1つは、

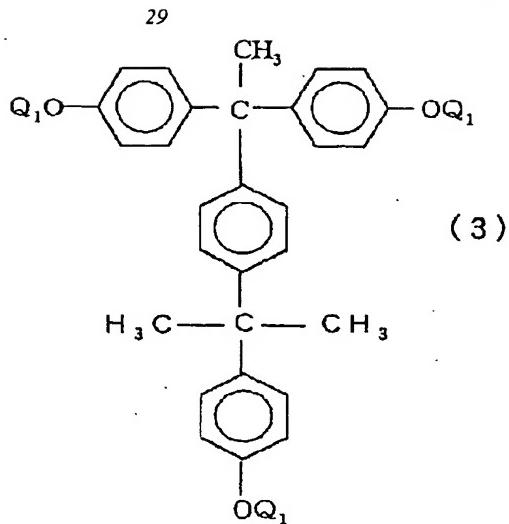
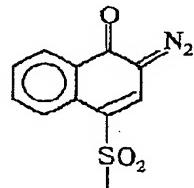


である。)

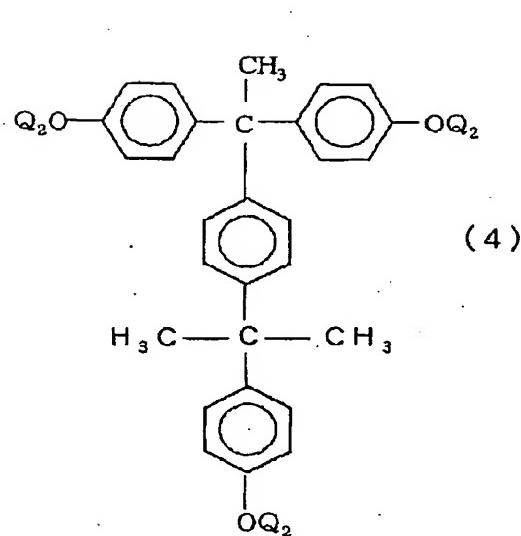
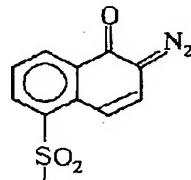
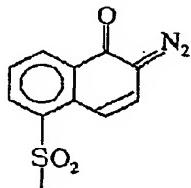
【0028】これらの中で特に高感度、高残膜率の点から好ましいものとしては下記のものが挙げられる。

【0029】

【化24】

(式中Q₁は水素原子又はを意味し、Q₁の少なくとも1つは、

を意味する。)

(式中Q₂は水素原子又はを意味し、Q₂の少なくとも1つは、

を意味する。)

【0030】また、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸化合物（B）と1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸化合物（C）のポリアミド（A）への配合量は、ポリアミド100重量部に対してそれぞれ1～50重量部である。配合量が両方とも1重量部未満だと樹脂のバーニング性が不良となり、逆に50重量部を越えると感度が大幅に低下するだけでなく、封止樹脂との密着性やフィルムの引っ張り伸び率が著しく低下する。

【0031】1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸化合物（B）と1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸化合物（C）の配合比率は、重量比で1≤(C)/(B)≤10の範囲内で使用

40

する。（C）/(B)が1未満の場合には、未露光部の溶解性が増大するために良好なパターンが維持できずには結果として低解像度となり、逆に(C)/(B)が10を越えると高感度化への寄与は殆ど認められなくなる。

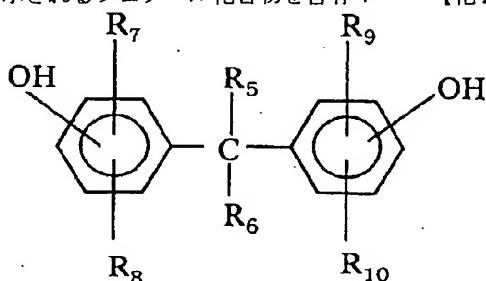
【0032】本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、必要により感光特性を高めるためにジヒドロピリジン誘導体を加えることができる。ジヒドロピリジン誘導体としては、例えば2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-4-(2'-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、4-(2'-ニトロフェニル)-2, 6-ジメチル-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン、4-(2', 4'-ジニトロフェニル)-2, 6-ジメチル-3, 5-ジカルボメトキシ-1, 4-ジヒ

50

31

ドロピリジン等を挙げることができる。

【0033】本発明のポジ型感光性樹脂組成物においては更に一般式(2)で示されるフェノール化合物を含有*



32

*させることが重要である。

【0034】

【化25】

(2)

(式中、R₅、R₆は水素原子またはアルキル基を表し、

R₇、R₈、R₉、R₁₀はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、

アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれ

た1つを示す)

【0035】フェノール化合物類をポジ型レジスト組成物に添加する技術としては、例えば、特開平3-200251号公報、特開平3-200252号公報、特開平3-200253号公報、特開平3-200254号公報、特開平4-1650号公報、特開平4-11260号公報、特開平4-12356号公報、特開平4-12357号公報に示されている。しかし、これらに示されているようなフェノール化合物は、本発明におけるポリアミドをベース樹脂としたポジ型感光性樹脂に用いても感度向上の効果は小さい。しかし、本発明における一般式(2)で示されるフェノール化合物を用いた場合、露光部における溶解速度が増して感度が向上する。また分

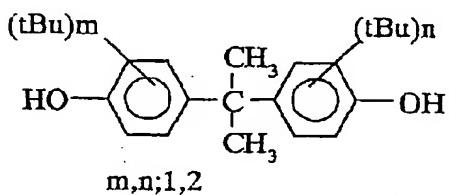
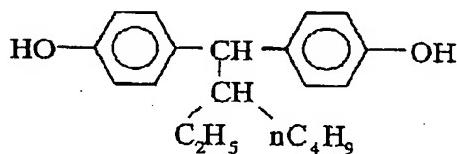
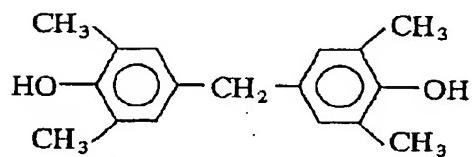
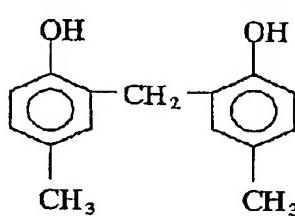
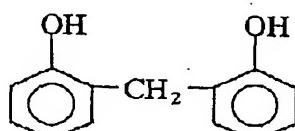
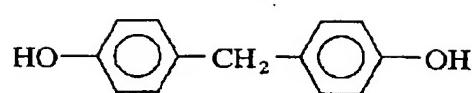
子量を小さくして感度を上げた場合に見られるような未露光部の膜減りも非常に小さい。また本発明において、一般式(2)で示されるフェノール化合物を添加することによる新たな特性として、封止樹脂との密着性が向上したポジ型感光性樹脂組成物が得られるということを見いだした。

【0036】一般式(2)に示されるフェノール化合物としては下記のものを挙げることが出来るがこれらに限定されない。

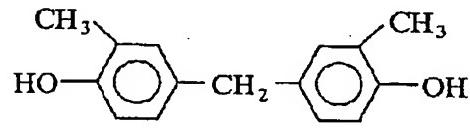
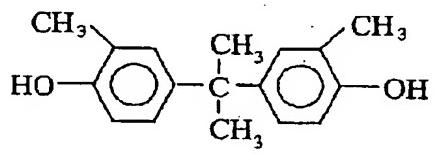
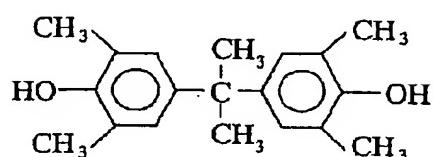
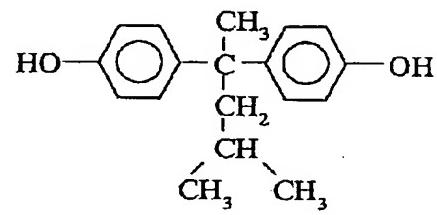
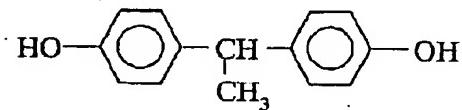
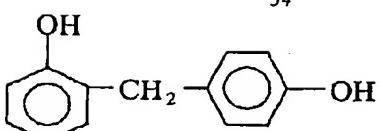
30 【0037】

【化26】

33



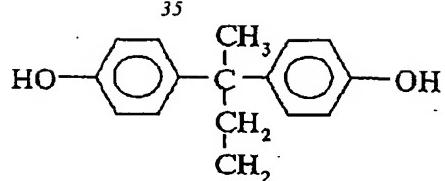
34



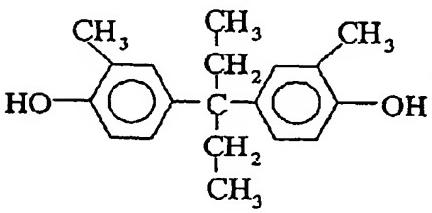
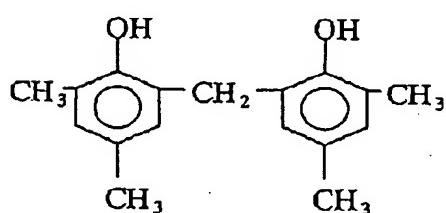
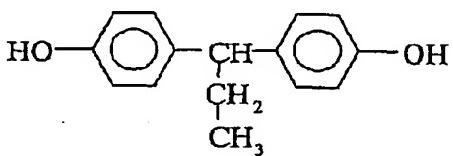
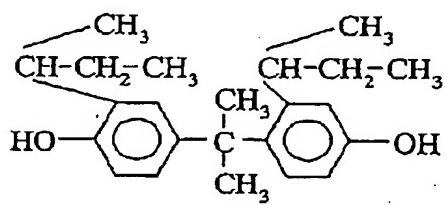
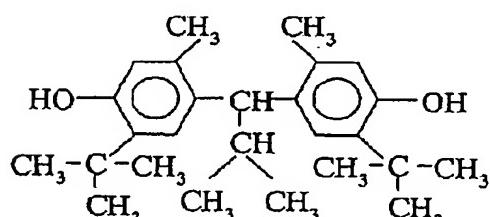
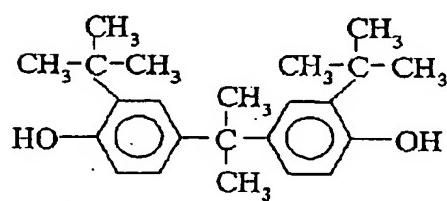
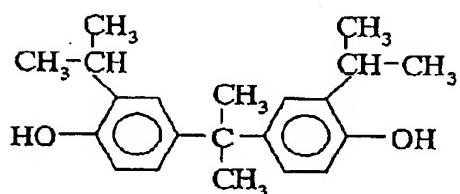
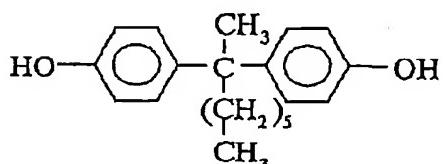
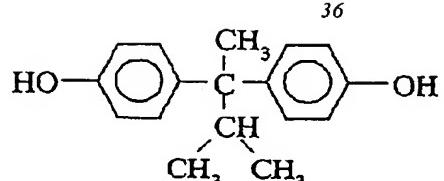
【0038】

【化27】

35

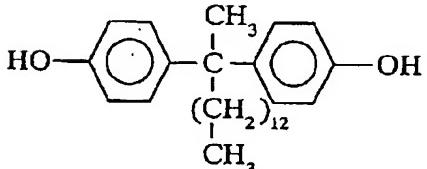
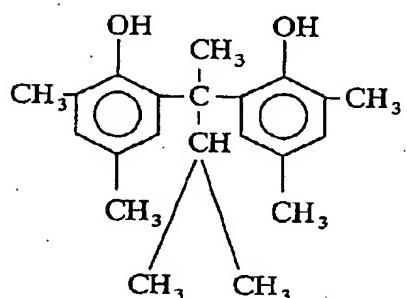
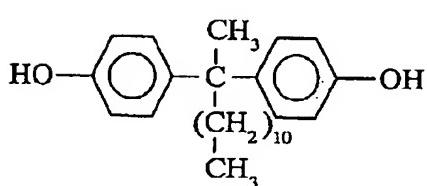
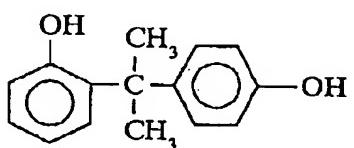
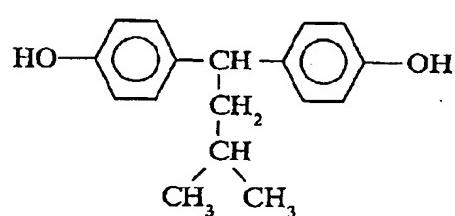
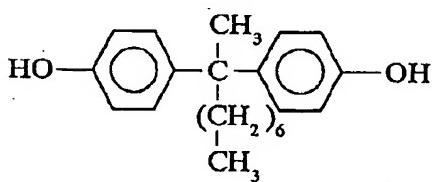
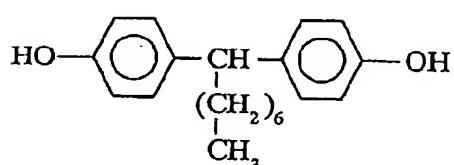
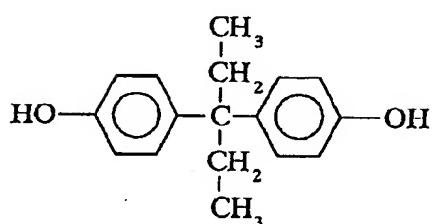
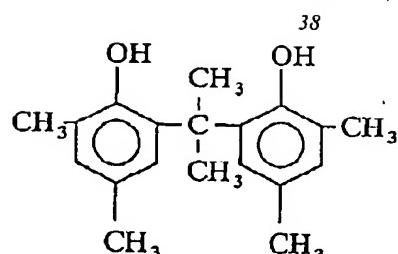
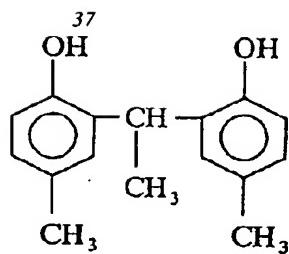


36



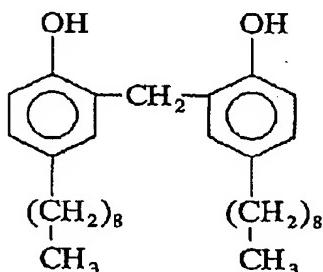
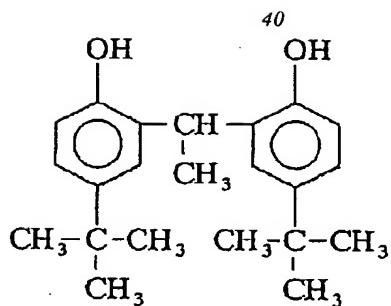
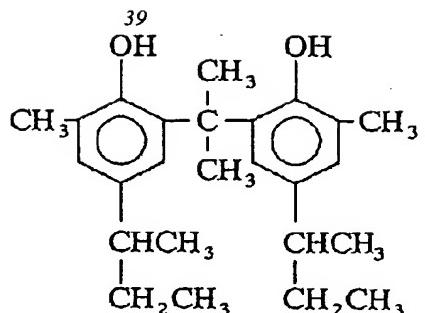
【0039】

【化28】



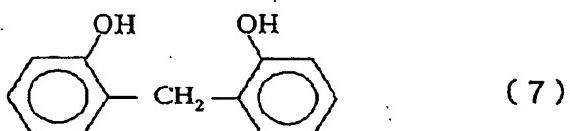
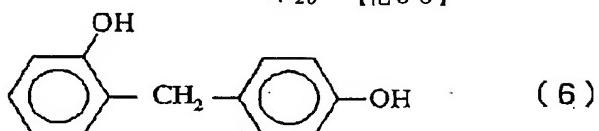
【0040】

【化29】



【0041】これらの中で、特に感度および残膜率の点
で好ましいものとしては、

* 【0042】
* 20 【化30】



【0043】であり、一般式(6)又は(7)で表される化合物は単独、または混合物の形で全フェノール化合物(D)中に50重量%以上含まれるものである。フェノール化合物(D)の添加量は、一般式(1)で示されるポリアミド100重量部に対して1~30重量部が好ましい。フェノール化合物の添加量が30重量部より多いと、現像時に著しい残膜率の低下が起こったり、冷凍保存中において析出が起こり実用性に欠ける。添加量が1重量部未満では、封止樹脂との密着性が低下するばかりか現像時における感度が低下する。

【0044】本発明におけるポジ型感光性樹脂組成物には、必要によりレベリング剤、シランカップリング剤等の添加剤を添加することができる。本発明においてはこれらの成分を溶剤に溶解し、ワニス状にして使用する。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチ

ングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート等が挙げられ、単独でも混合して用いてもよい。

【0045】本発明のポジ型感光性樹脂組成物の使用方法は、まず該組成物を適当な支持体、例えば、シリコンウェバー、セラミック基板、アルミ基板等に塗布する。塗布量は、半導体装置の場合、硬化後の最終膜厚が0.1~20μmになるよう塗布する。膜厚が0.1μm以下であると、半導体素子の保護表面膜としての機能を十分に発揮することが困難となり、20μm以上あると、微細な加工パターンを得ることが困難となるばかりでなく、加工に時間がかかりスループットが低下する。

41

塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレー、コーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等がある。次に、60～130℃でプリベークして塗膜を乾燥後、所望のパターン形状に化学線を照射する。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、200～500nmの波長のもので、特に365nmの波長が最も大きい効果を得ることが出来て好ましい。次に照射部を現像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得る。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノールのごときアルコール類等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適当量添加した水溶液を好適に使用することができる。現像方法としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。次に、現像によって形成したレリーフパターンを rinses する。rinse 液としては、蒸留水を使用する。次に加熱処理を行い、オキサゾール環を形成し、耐熱性に富む最終パターンを得る。本発明によるポジ型感光性樹脂組成物は、半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜や液晶配向膜等としても有用である。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

《実施例1》

*ポリアミドの合成

テレフタル酸0.8モルとイソフタル酸0.2モルと1-ヒドロキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール2モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体360.4g(0.9モル)とヘキサフルオロー-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン366.3g(1.0モル)とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥室素ガス導入管を備えた4つ口のセバラブルフラスコに入れ、N-メチル-2-ピロリドン3000gを加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて75℃にて12時間反応させた。次にN-メチル-2-ピロリドン500gに溶解させた5-ノルボルネー-2,3-ジカルボン酸無水物32.8g(0.2モル)を加え、更に12時間攪拌して反応を終了した。反応混合物をろ過した後、反応混合物を水/メタノール=3/1の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真空中で乾燥

42

し、一般式(1)で示され、Xが下記式X-1、Yが下記式Y-1及びY-2の混合で、a=100、b=0からなる目的のポリアミド(A-1)を得た。

【0047】*ポジ型感光性樹脂組成物の作製

合成したポリアミド(A-1)100g、下記式の構造を有する1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物(Q-1)10g、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル化合物(Q-2)15g、下記式の構造を有するフェノール化合物(P-1)15gをN-メチル-2-ピロリドン200gに溶解した後、0.2μmのテフロンフィルターで濾過し感光性樹脂組成物を得た。

【0048】*特性評価

このポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピニコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて120℃で4分乾燥し、膜厚約5μmの塗膜を得た。この塗膜に凸版印刷(株)製マスク(テストチャートNo.1:幅0.88～50.0μmの残しパターンおよび抜きパターンが描かれている)を通して高圧水銀灯を

用いて、フィルターより取り出した365nmの紫外光線を露光量を変化させて照射した。次に1.40%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に60秒浸漬することによって露光部を溶解除去した後、純水で30秒間rinseした。その結果、露光量170mJ/cm²で照射した部分よりパターンが形成されていることが確認できた。(感度は170mJ/cm²)。この時の残膜率(現像後の膜厚/現像前の膜厚×100)は89.7%、解像度は4μmとそれぞれ非常に高い値を示した。また、別にポジ型感光性樹脂組成物を同様にシリ

コンウエハー上に塗布し、プリベークした後、オープン中30分/150℃、30分/250℃、30分/350℃の順で加熱、樹脂を硬化させた後、この硬化膜の上に半導体封止用エポキシ樹脂組成物(住友ベークライト(株)製、EME-6300H)を2×2×2mm(横×縦×高さ)の大きさに成形した。テンションを用いて、ポリベンゾオキサゾール樹脂硬化膜上に成形した封止用エポキシ樹脂組成物の剪断強度を測定した結果、3.5kg/mm²であった。

【0049】《実施例2》実施例1における1,2-ナ

40 フトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物(Q-1)の添加量を12.5g、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル化合物(Q-2)の添加量を12.5gに変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

《実施例3》実施例1における1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物(Q-1)の添加量を5g、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル化合物(Q-2)の添加量を20gに変えた他は実施例1と同様の評価を行つた。

《実施例4》実施例1におけるフェノール化合物(P-1)を(P-2)に替えて、更に該成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

《実施例5》実施例1におけるフェノール化合物(P-1)の添加量を5gにして、更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

《実施例6》実施例1におけるポリアミドの合成において、テレフタル酸0.8モルとイソフタル酸0.2モルの代わりに、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸1モルに替えて、一般式(1)で示され、Xが下記式X-1、Yが下記式Y-3で、a=100、b=0からなるポリアミド(A-2)を合成し、更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

《実施例7》実施例6におけるポリアミドの合成において、ヘキサフルオロー-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン1モルの代わりに、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン1モルを用いて、一般式(1)で示され、Xが下記式X-2、Yが下記式Y-3で、a=1'00、b=0からなるポリアミド(A-3)を合成した。更に、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物(Q-1)を(Q-3)に、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル化合物(Q-2)の添

加量を5gに替え、更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

《実施例8》実施例1におけるポリアミドの合成において、ヘキサフルオロー-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを348.0g(0.95モル)に減らし、代わりに1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン12.4g(0.05モル)を加え、一般式(1)で示され、Xが下記式X-1、Yが下記式Y-1およびY-2の混合、Zが下記式Z-1で、a=95、b=5か

らなるポリアミド(A-4)を合成した。更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

【0050】《比較例1》実施例1における1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物(Q-1)の添加量を0g、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル化合物(Q-2)の添加量を25gに変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

10 10 《比較例2》実施例1における1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物(Q-1)の添加量を2g、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル化合物(Q-2)の添加量を23gに替え、更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

《比較例3》実施例1における1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物(Q-1)の添加量を20g、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル化合物(Q-2)の添

20 20 加量を5gに替え、更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

《比較例4》実施例6におけるフェノール化合物の添加量を0.5gに減らし、更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

《比較例5》実施例6におけるフェノール化合物の添加量を40gに増やし、更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

《比較例6》実施例1におけるフェノール化合物(P-1)を(P-3)に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。以上実施例1~8、比較例1~6の評価結果を表1に示す。

【0051】

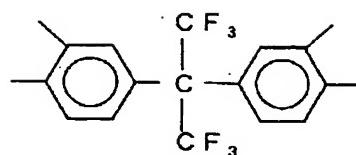
【化31】

(24)

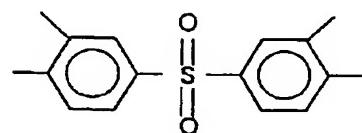
特開平11-143070

45

X-1 :



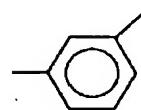
X-2 :



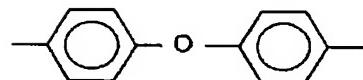
Y-1 :



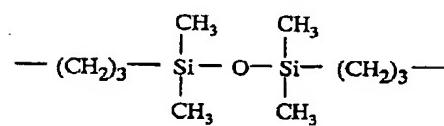
Y-2 :



Y-3 :



Z-1 :



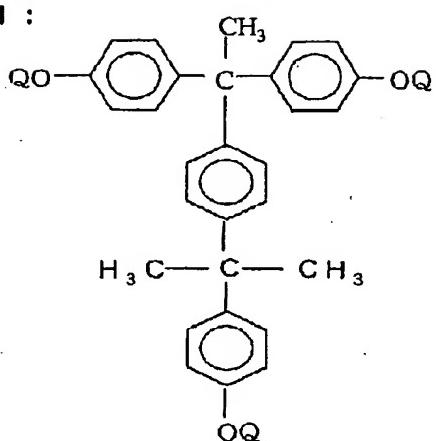
【0052】

【化32】

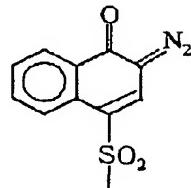
(25)

特開平11-143070

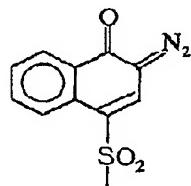
47



(式中Qは水素原子又は

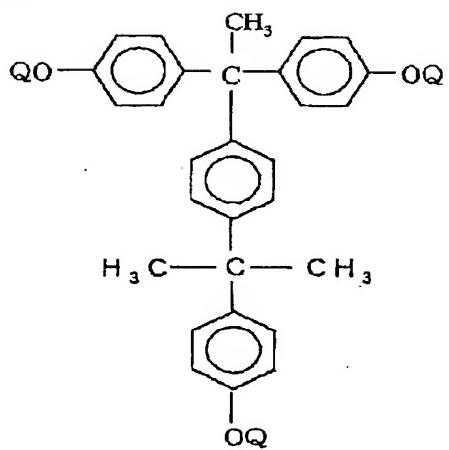


を示し、Q全体の内、70%が

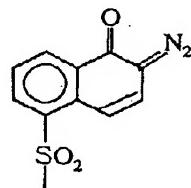


である。)

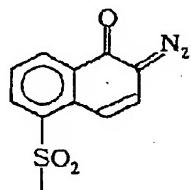
Q - 2 :



(式中Qは水素原子又は



を示し、Q全体の内67%が



である。)

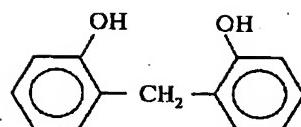
[0053]

【化33】

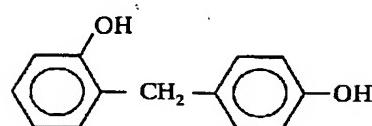
Q-3 :

⁴⁹

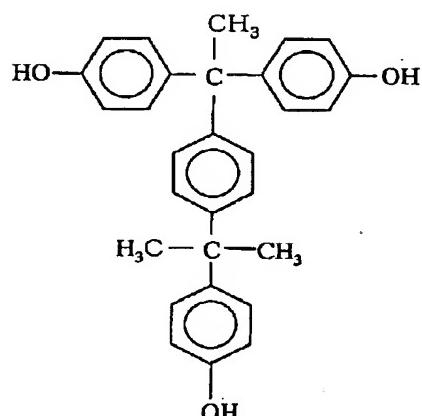
P-1:



P-2:



P-3:



【0055】

【表1】

表1

	配合量						特性			
	ポリミド (A) (100 g)		1, 2-ナフキノン -2-ジアジド -4-スルホン酸 化合物	1, 2-ナフキノン -2-ジアジド -5-スルホン酸 化合物	フェノール 化合物	感度 (mJ/cm ²)	残脱率 (%)	解像度 (μm)	せん断 密着強度 (kg/mm ²)	
	アミン	酸	(B) (g)	(C) (g)	(D) (g)					
実施例1	X-1	Y-1, Y-2	Q-1 10	Q-2 15	P-1 15	170	89.7	4	3.5	
実施例2	X-1	Y-1, Y-2	Q-1 12.5	Q-2 12.5	P-1 15	170	88.5	6	3.3	
実施例3	X-1	Y-1, Y-2	Q-1 5	Q-2 20	P-1 15	190	91.3	5	3.6	
実施例4	X-1	Y-1, Y-2	Q-1 10	Q-2 15	P-2 12	160	87.6	4	3.5	
実施例5	X-1	Y-1, Y-2	Q-1 10	Q-2 12	P-1 5	190	92.0	5	3.2	
実施例6	X-1	Y-3	Q-1 9	Q-2 13	P-1 12	190	89.4	6	3.6	
実施例7	X-2	Y-3	Q-3 10	Q-4 15	P-1 12	200	93.8	6	3.5	
実施例8	X-1/2-1 95/5モル%	Y-1, Y-2	Q-1 10	Q-2 10	P-1 13	170	88.6	5	3.5	
比較例1	X-1	Y-1, Y-2	Q-1 0	Q-2 25	P-1 15	260	91.6	5	3.4	
比較例2	X-1	Y-1, Y-2	Q-1 2	Q-2 23	P-1 10	280	92.5	6	3.4	
比較例3	X-1	Y-1, Y-2	Q-1 20	Q-2 6	P-1 12	170	86.9	12	3.3	
比較例4	X-1	Y-3	Q-1 8	Q-2 12	P-1 0.5	220	94.2	6	2.1	
比較例5	X-1	Y-3	Q-1 12	Q-2 17	P-1 40	160	66.1	4	2.3	
比較例6	X-1	Y-1, Y-2	Q-1 10	Q-2 15	P-3 15	270	92.0	6	3.0	

【0056】* 評価結果

実施例1～3と比較例1～3は、共に1, 2-ナフキノン
ノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物

(Q-1) と1, 2-ナフキノン-2-ジアジド-5

-スルホン酸エステル化合物 (Q-2) の添加量による
評価である。Q-1の添加量が0である比較例1は、高

感度の効果が認められない。 $10 < (C) / (B)$ である比較例2の場合も同様に高感度の効果が弱いために認められない。 $(C) / (B) < 1$ である比較例3では良好な感度を示すも、 $Q-1$ の溶解性が高いために露光部と未露光部の溶解度差がつきにくくなるために解像度が低下している。実施例1、4、5と比較例4～6は、フェノール化合物の種類と量による評価である。 $P-1$ の添加量が1重量部未満である比較例4の場合はある高感度化していないばかりか、封止樹脂との密着性が低下

している。 $P-1$ の添加量が30重量部以上ある比較例5は、溶解性が高すぎるため残膜率が著しく低下している。フェノール化合物の種類を $P-3$ に代えた比較例6は高残膜率なるも感度が低下している。

【0057】

【発明の効果】本発明によって、高解像度で高残膜率のパターンを形成することができ、かつ封止樹脂との密着性に優れており、波長が365nmの紫外線露光において高感度であるポジ型感光性樹脂を得ることが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
// C09D 177/06

識別記号

F I
H O I L 21/30

502R

(72) 発明者 平野 勉
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内